

【19】中華民國

【12】專利公報 (B)

【11】證書號數：I247799

【45】公告日：中華民國95(2006)年1月21日

【51】Int. Cl.<sup>7</sup>： C11D1/722, C23G5/02

發明 全 8 頁

【54】名稱：含界面活性劑的製程溶液

PROCESS SOLUTIONS CONTAINING SURFACTANTS

【21】申請案號：092121575

【22】申請日：中華民國92(2003)年8月6日

【11】公開編號：200408700

【43】公開日：中華民國93(2004)年6月1日

【30】優先權： 2002/08/12 美國 10/218,087  
2003/01/09 美國 10/339,709  
2003/07/10 美國 10/616,662

【72】發明人：張鵬 PENG ZHANG；丹尼利·麥加·金 DANIELLE MEGAN KING；伊真·約瑟·喀瓦奇 EUGENE JOSEPH KARWACKI, JR.；雷斯萊·卡克斯·巴伯 LESLIE COX BARBER

【71】申請人：氣體產品及化學品股份公司 AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.  
美國

【74】代理人：陳展俊；林聖富

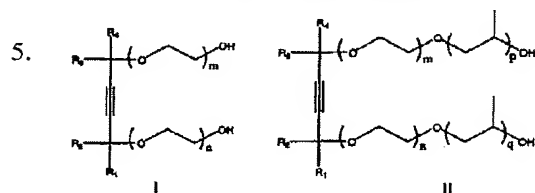
1

2

[57]申請專利範圍：

1.一種減少半導體元件製造時之缺陷的方法，此方法包括：  
提供一種包含一種光阻塗層的基材；  
將此基材暴露在一種放射線源中使光阻塗層上形成圖案；  
以一種顯影溶液處理此基材以形成圖案光阻塗層；  
選擇性地以去離子水沖洗此基材；  
並

將此基材與一種包含10ppm到10,000 ppm之至少一種具有分子式(I)或(II)的界面活性劑之製程溶液接觸，



10. 其中R<sub>1</sub>及R<sub>4</sub>是具有3到10個碳原子

(2)

3

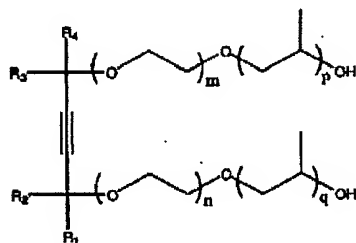
之直的或分歧的烷基鏈， $R_2$ 及 $R_3$ 是H或是一種具有1到5個碳原子的烷基鏈；而m,n,p及q是介於0到20之間的數字。

- 2.如申請專利範圍第1項的方法，其中的製程溶液另外包含10到10,000ppm之至少一種分散劑。
- 3.如申請專利範圍第2項的方法，其中的至少一種分散劑包含一種非離子的化合物。
- 4.如申請專利範圍第2項的方法，其中的至少一種分散劑包含一種離子的化合物。
- 5.如申請專利範圍第4項的方法，其中的至少一種分散劑包含一種界面活性劑。
- 6.如申請專利範圍第1項的方法，其中的(n+m)的數值介於0到30之間。
- 7.如申請專利範圍第6項的方法，其中的(n+m)的數值介於1.3到15之間。
- 8.如申請專利範圍第1項的方法，其中的(p+q)的數值介於0到30之間。
- 9.如申請專利範圍第6項的方法，其中的(p+q)的數值介於1到10之間。
- 10.如申請專利範圍第1項的方法，其中的接觸角在30秒時是 $60^\circ$ 或小於 $60^\circ$ 。
- 11.如申請專利範圍第10項的方法，其中的接觸角在30秒時是 $50^\circ$ 或小於 $50^\circ$ 。
- 12.如申請專利範圍第11項的方法，其中的接觸角在30秒時是 $40^\circ$ 或小於 $40^\circ$ 。
- 13.如申請專利範圍第1項的方法，其中的接觸步驟包含一種動態的沖洗。
- 14.如申請專利範圍第13項的方法，其中製程溶液的動態表面張力依據最大氣泡壓力方法，在 $23^\circ\text{C}$ 及1個氣泡/秒下是45達因/公分<sup>2</sup>或更低。

4

15.如申請專利範圍第13項的方法，其中的製程溶液在時間大於60秒後大體上是具有零泡沫的。

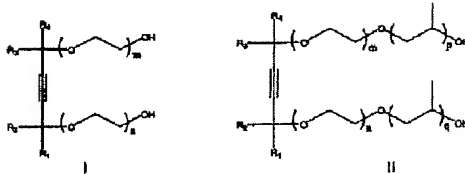
5. 16.一種減少半導體元件製造時之缺陷的方法，此方法包括：  
提供一種包含一種光阻塗層的基材；  
將此基材暴露在一種放射線源中使光阻塗層上形成圖案；  
以一種顯影溶液處理此基材以形成圖案光阻塗層；  
選擇性地以去離子水沖洗此基材；  
並  
將此基材與一種包含10ppm到10,000ppm之至少一種具有下面分子式之界面活性劑的製程溶液接觸，
- 10.
- 15.



20.

25. 其中 $R_1$ 及 $R_4$ 是具有3到10個碳原子之直的或分歧的烷基鏈； $R_2$ 及 $R_3$ 是H或是一種具有1到5個碳原子的烷基鏈；而m,n,p及q是介於0到20之間的數字。
30. 17.一種製程溶液，此溶液不含四甲基銨氫氧化物且在圖案光阻塗層被顯影完成後才使用，其包含：  
10ppm到10,000ppm之至少一種具有分子式(I)或(II)之界面活性劑，

35.



40.

(3)

5

其中 $R_1$ 及 $R_4$ 是具有3到10個碳原子之直的或分歧的烷基鏈； $R_2$ 及 $R_3$ 是H或是一種具有1到5個碳原子的烷基鏈；而 $m, n, p$ 及 $q$ 是介於0到20之間的數字。

18.如申請專利範圍第17項的製程溶液，其中的製程溶液另外包含10到10,000ppm之至少一種分散劑。

19.如申請專利範圍第18項的製程溶液，其中的至少一種分散劑包含一種非離子的化合物。

20.如申請專利範圍第18項的製程溶液，其中的至少一種分散劑包含一種離子的化合物。

21.如申請專利範圍第17項的製程溶液，其中的 $(n+m)$ 的數值介於0到30之間。

22.如申請專利範圍第21項的製程溶液，其中的 $(n+m)$ 的數值介於1.3到15之間。

23.如申請專利範圍第17項的製程溶液，其中的 $(p+q)$ 的數值介於0到30之間。

24.如申請專利範圍第23項的製程溶液，其中的 $(p+q)$ 的數值介於1到10之間。

25.如申請專利範圍第17項的製程溶液，另外包含一種光活性化合物。

26.如申請專利範圍第17項的製程溶液，另外包含一種溶劑。

27.如申請專利範圍第17項的製程溶液，另外包含一種聚合物。

28.如申請專利範圍第17項的製程溶液，另外包含一種鹼。

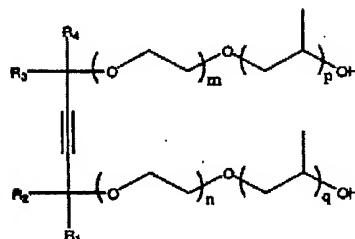
29.如申請專利範圍第17項的製程溶液，另外包含一種酸。

30.一種製程溶液，不含四甲基銨氫氧化物且在圖案光阻塗層被顯影完成後才使用，此溶液包含：

10到10,000ppm之至少一種具有下

6

面分子式之界面活性劑，



5.

10. 其中 $R_1$ 及 $R_4$ 是具有3到10個碳原子之直的或分歧的烷基鏈； $R_2$ 及 $R_3$ 是H或是一種具有1到5個碳原子的烷基鏈；而 $m, n, p$ 及 $q$ 是介於0到20之間的數字。

15. 31.一種減少半導體元件製造時之圖案崩潰缺陷數目的方法，此方法包括：

提供一種包含一種光阻塗層的基材；

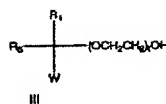
20. 將此基材暴露在一種放射線源中使光阻塗層上形成圖案；

以一種顯影溶液處理此基材以形成圖案光阻塗層；

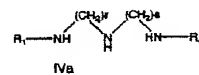
選擇性地以去離子水沖洗此基材；

25. 並  
將此基材與一種包含至少一種溶劑及10ppm到10,000ppm之至少一種具有分子式(III)，(IVa)，(IVb)，(V)，(VI)，(VII)或(VIII)之界面活性劑的製程溶液接觸，

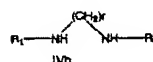
30.



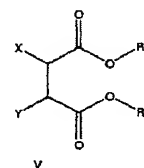
III



IVa



IVb



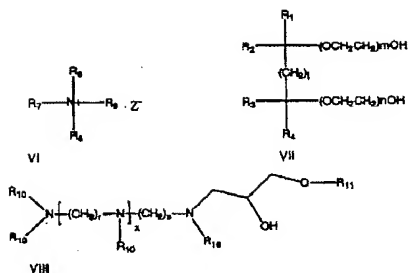
V

35.

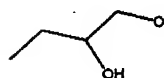
40.

(4)

7



其中  $R_1$  及  $R_4$  各自是一個具有 3 到 10 個碳原子之直的或分歧的烷基鏈； $R_2$  及  $R_3$  各自是氫原子或是一種具有 1 到 5 個碳原子的烷基； $R_5$  是一個具有 1 到 10 個碳原子之直的或分歧的烷基； $R_6$  是一個具有 4 到 16 個碳原子之直的或分歧的烷基； $R_7, R_8$  及  $R_9$  各自是一個具有 1 到 6 個碳原子之直的或分歧的烷基； $R_{10}$  獨自是 H 或是一

種以分子式  代表的

基團； $R_{11}$  是一種具有 4 到 22 個碳原子之直的、分歧的或環狀的烷基； $W$  是一個氫原子或是一種炔基基團； $X$  及  $Y$  各自是一個氫原子或羥基基團； $Z$  是一個鹵素原子、一個醋酸鹽基團或是一個羧酸基團； $m, n, p$  及  $q$  各自是介於 0 到 20 之間的數字； $r$  及  $s$  各自是 2 或 3； $t$  是介於 0 到 2 之間的數字； $j$  是介於 1 到 5 之間的數字；而  $x$  是介於 1 到 6 之間的數字。

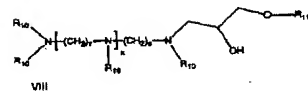
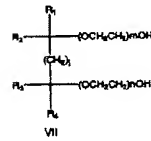
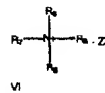
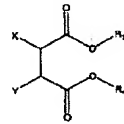
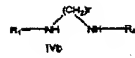
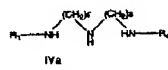
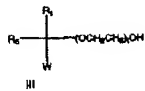
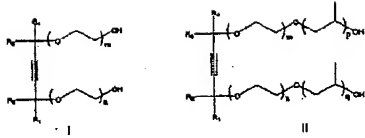
32. 如申請專利範圍第 31 項的方法，其中的接觸步驟包含一種動態沖洗。
33. 如申請專利範圍第 31 項的方法，其中的接觸步驟包含一種靜態沖洗。
34. 如申請專利範圍第 31 項的方法，其中的基材表面在接觸步驟中是以顯影劑溶液潤濕。
35. 如申請專利範圍第 31 項的方法，其中的基材表面在接觸步驟中是以去離子水沖洗潤濕。

8

36. 如申請專利範圍第 31 項的方法，其中的溶劑包含一種水性溶劑。
37. 如申請專利範圍第 36 項的方法，其中的溶劑包含一種非水性溶劑，其中的非水性溶劑在水性溶劑中是相容的。
5. 38. 如申請專利範圍第 31 項的方法，其中的製程水流是注射 10 到 10,000 ppm 之至少一種界面活性劑到溶劑中形成的。
10. 39. 如申請專利範圍第 31 項的方法，其中的製程水流是提供 10 到 10,000 ppm 之至少一種界面活性劑到基材表面並提供此種溶劑到基材表面所形成的。
15. 40. 如申請專利範圍第 31 項的方法，其中的製程水流是讓此種溶劑經過包含至少一種界面活性劑之匣所形成的。
20. 41. 如申請專利範圍第 31 項的方法，其中接觸步驟的時間介於 1 到 200 秒之間。
25. 42. 如申請專利範圍第 40 項的方法，其中接觸步驟的時間介於 1 到 150 秒之間。
30. 43. 如申請專利範圍第 41 項的方法，其中接觸步驟的時間介於 1 到 40 秒之間。
44. 如申請專利範圍第 31 項的方法，其中至少一種接觸步驟的溫度介於 10 到 100°C 之間。
45. 一種避免多數個基材表面上之顯影圖案崩潰的方法，此方法包括：提供一種包含一種已顯影之光阻圖案在其表面的第一基材；製備一種包含 10ppm 到 10,000 之至少一種具有分子式 (I)，(II)，(III)，(IVa)，(IVb)，(V)，(VI)，(VII)，或 (VIII) 的界面活性劑的製程溶液，
- 40.

(5)

9



其中  $R_1$  及  $R_4$  各自是一個具有 3 到 10 個碳原子之直的或分歧的烷基鏈； $R_2$  及  $R_3$  各自是氫原子或是一種具有 1 到 5 個碳原子的烷基； $R_5$  是一個具有 1 到 10 個碳原子之直的或分歧的烷基； $R_6$  是一個具有 4 到 16 個碳原子之直的或分歧的烷基； $R_7, R_8$  及  $R_9$  各自是一個具有 1 到 6 個碳原子之直的或分歧的烷基； $R_{10}$  獨自是 H 或是一

種以分子式 代

表的基團； $R_{11}$  是一種具有 4 到 22 個碳原子之直的、分歧的或環狀的烷基；W 是一個氫原子或是一種炔基基團；X 及 Y 各自是一個氫原子或羥基基團；Z 是一個鹵素原子、一個醋酸鹽基團或是一個羧酸基團；m, n, p 及 q 各自是介於 0 到 20 之間的數字；r 及 s 各自是 2 或 3；t 是介於 0 到 2 之間的數字；j 是介於 1 到 5 之間的數

10

字；而 x 是介於 1 到 6 之間的數字；將該第一基材與該製程溶液接觸；量測該製程溶液在該第一基材上的表面張力及接觸角；

5. 將表面張力乘以接觸角的餘弦以提供製程溶液的黏著張力值；提供多個基材，其中多個中的每一個基材表面包含已顯影的光阻圖案；以及

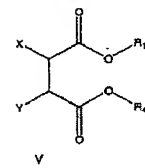
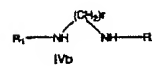
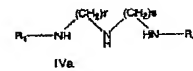
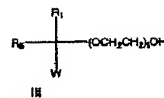
10. 如果製程溶液的黏著張力值是 30 或低於 30 時，將多個基材與製程溶液接觸。

46. 如申請專利範圍第 45 項的製程，其中的製備、第一接觸、量測、以及相乘的步驟一直被重覆，直到黏著張力值是 30 或低於 30。

47. 如申請專利範圍第 45 項的製程，其中的多數基材表面在第二接觸步驟中是以去離子水沖洗潤濕。

20. 48. 如申請專利範圍第 45 項的製程，其中的多數基材表面是以顯影劑溶液潤濕。

49. 一種減少已圖案化且顯影之基材表面的圖案崩潰缺陷的製程沖洗溶液，此溶液包含至少一種選自由水性溶劑或一種非水性溶劑以及至少一種選自由具有分子式 (III)，(IVa)，(IVb)，(V)，(VI)，(VII)，或 (VIII) 所組成之的界面活性劑族群的界面活性劑，

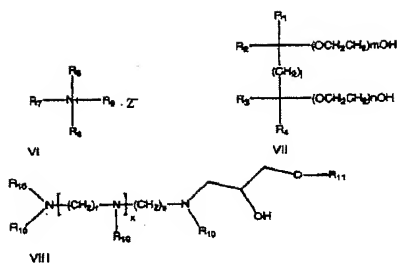


- 35.

- 40.

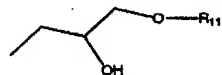
(6)

11



其中  $R_1$  及  $R_4$  各自是一個具有 3 到 10 個碳原子之直的或分歧的烷基鏈； $R_2$  及  $R_3$  各自是氫原子或是一種具有 1 到 5 個碳原子的烷基； $R_5$  是一個具有 1 到 10 個碳原子之直的或分歧的烷基； $R_6$  是一個具有 4 到 16 個碳原子之直的或分歧的烷基； $R_7, R_8$  及  $R_9$  各自是一個具有 1 到 6 個碳原子之直的或分歧的烷基； $R_{10}$  獨自是 H 或是一

種以分子式



代

表的基團； $R_{11}$  是一種具有 4 到 22 個碳原子之直的、分歧的或環狀的烷基； $W$  是一個氫原子或是一種炔基基團； $X$  及  $Y$  各自是一個氫原子或經基基團； $Z$  是一個鹵素原子、一個醋酸鹽基團或是一個羧酸基團； $m$  及  $n$  各自是介於 0 到 20 之間的數字； $r$  及  $s$  各自是 2 或 3； $t$  是介於 0 到 2 之間的數字； $j$  是介於 1 到 5 之間的數字；而  $x$  是介於 1 到 6 之間的數字。

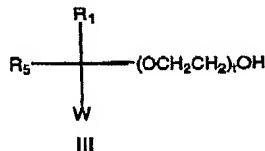
50. 如申請專利範圍第 49 項的製程溶液，其中的至少一種載體介質包含一種水性溶劑。

51. 如申請專利範圍第 50 項的製程溶液，其中的至少一種載體介質包含一種非水性溶劑，其中的非水性溶劑在水性溶劑中是相容的。

52. 如申請專利範圍第 49 項的製程溶液，其中的至少一種載體介質是一種水性溶劑，而且此種至少一種界

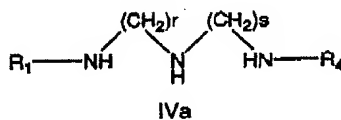
12

面活性劑是一種具有下面分子式(III)的界面活性劑，



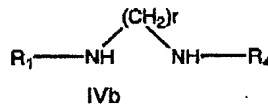
其中其中  $R_1$  是一個具有 3 到 10 個碳原子之直的或分歧的烷基鏈； $R_5$  是一個具有 1 到 10 個碳原子之直的或分歧的烷基； $W$  是一個氫原子或是一種炔基基團； $t$  是介於 0 到 2 之間的數字。

53. 如申請專利範圍第 49 項的製程溶液，其中的至少一種載體介質是一種水性溶劑，而且此種至少一種界面活性劑是一種具有下面分子式(IVa)的界面活性劑：



其中  $R_1$  及  $R_4$  各自是一個具有 3 到 10 個碳原子之直的或分歧的烷基鏈，而且  $r$  及  $s$  各自是 2 或 3。

54. 如申請專利範圍第 49 項的製程溶液，其中的至少一種載體介質是一種水性溶劑，而且此種至少一種界面活性劑是一種具有下面分子式(IVb)的界面活性劑，



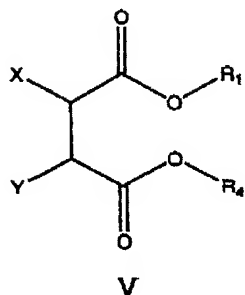
其中  $R_1$  及  $R_4$  各自是一個具有 3 到 10 個碳原子之直的或分歧的烷基鏈，而且  $r$  是 2 或 3。

55. 如申請專利範圍第 49 項的製程溶液，其中的至少一種載體介質是一種水性溶劑，而且此種至少一種界

(7)

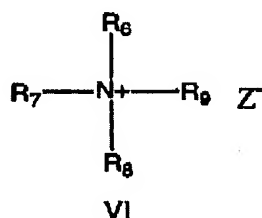
13

面活性劑是一種具有下面分子式(V)的界面活性劑，



其中R<sub>1</sub>及R<sub>4</sub>各自是一個具有3到10個碳原子之直的或分枝的烷基鏈，而且X及Y各自是一個氫原子或羥基基團。

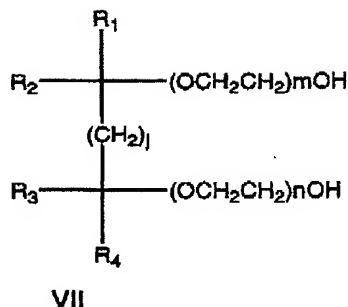
56.如申請專利範圍第49項的製程溶液，其中的至少一種載體介質是一種水性溶劑，而且此種至少一種界面活性劑是一種具有下面分子式(VI)的界面活性劑，



其中R<sub>6</sub>是一個具有4到16個碳原子之直的或分枝的烷基；R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及R<sub>9</sub>各自是一個具有1到6個碳原子之直的或分枝的烷基；而且Z是一個鹵素原子、一個醋酸鹽基團或是一個羧酸基團。

57.如申請專利範圍第49項的製程溶液，其中的至少一種載體介質是一種水性溶劑，而且此種至少一種界面活性劑是一種具有下面分子式(VII)的界面活性劑，

14



5.

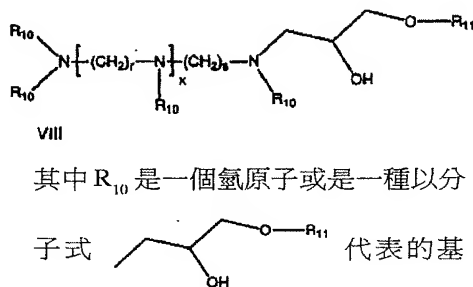
10.

15.

20.

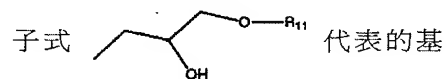
其中R<sub>1</sub>及R<sub>4</sub>各自是一個具有3到10個碳原子之直的或分枝的烷基鏈；R<sub>2</sub>及R<sub>3</sub>各自是氫原子或是一種具有1到5個碳原子的烷基；m及n各自是介於0到20之間的數字；而j是介於1到5之間的數字。

58.如申請專利範圍第49項的製程溶液，其中的至少一種載體介質是一種水性溶劑，而且此種至少一種界面活性劑是一種具有下面分子式(VIII)的界面活性劑，



25.

其中R<sub>10</sub>是一個氫原子或是一種以分子式



30.

團；R<sub>11</sub>是一種具有4到22個碳原子之直的、分枝的或環狀的烷基；r及s各自是2或3；而x是介於1到6之間的數字。

圖式簡單說明：

35.

圖1a提供一種塗過193nm光阻之基材的橫斷面之掃描式電子顯微鏡(SEM)圖像，此基材具有80nm密集之線(1:1的線寬線距)以及3.75的縱橫比，而且此基材已經利用去離子水沖洗過。

40.

(8)

15

圖 1b 提供一種塗過 193nm 光阻之  
基材的橫斷面 SEM 圖像，此基材具有  
80nm 密集之線(1 : 1 的線寬線距)以及

16

3.75 的縱橫比，而且此基材已經利用  
製程溶液沖洗過。

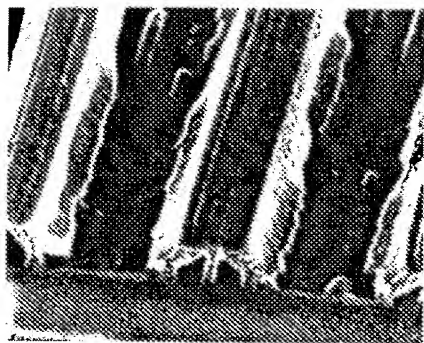


圖 1a

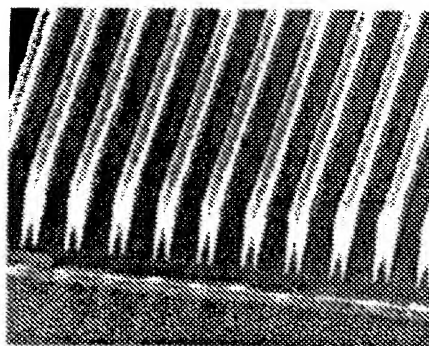


圖 1b